

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-302950

(43)Date of publication of application : 09.12.1988

(51)Int.Cl.

B01J 23/89
B01D 53/36
B01J 23/56
B01J 23/64
// B01J 23/78
B01J 32/00

(21)Application number : 62-138053

(71)Applicant : NISSAN MOTOR CO LTD

(22)Date of filing : 03.06.1987

(72)Inventor : ETO YOSHIYUKI

SEKIBA TORU

UCHIKAWA FUMIHIRO

(54) WASTE GAS PURIFYING CATALYST

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve purifying capacity for hydrocarbons, CO, and NOX of a waste gas purifying catalyst by providing a coated layer consisting of powder of perovskite type compound oxide, activated alumina, etc. to the surface of a monolithic carrier, and depositing at least one kind among Pt, Rh, and Pd to the coated layer.

CONSTITUTION: A specified amt. of aq. soln. of nitrate of a rare earth metal is immersed in an activated alumina carrier by the immersion method, and the carrier is after drying calcined at 600W650° C in the air. Then, a slurry prep'd. by crushing a mixture of powder of rare earth metal oxide, said activated alumina carrier, and perovskite type compound oxide powder is coated on a base material of monolithic carrier comprising cordierite. A catalyst carrier is obt'd. by calcining the coated product at 650W850° C after drying the coated product. Obt'd. carrier is immersed in aq. soln. of at least one kind of salt of Pt, Rh, or Pd. After drying the immersed product, it is calcined at 500W700° C for 0.5W2hr to obtain thus a waste gas purifying catalyst.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

| ⑤Int.Cl. | 識別記号 | 序内整理番号 | ③公開 昭和63年(1988)12月9日 |
|-----------------|------|-----------|------------------------|
| B 01 J 23/89 | | A-7918-4G | |
| B 01 D 53/36 | 104 | A-8516-4D | |
| B 01 J 23/56 | | A-7918-4G | |
| 23/64 | 104 | A-7918-4G | |
| // B 01 J 23/78 | | A-7918-4G | |
| 32/00 | | | 審査請求 未請求 発明の数 1 (全11頁) |

④発明の名称 排ガス浄化用触媒

②特願 昭62-138053

②出願 昭62(1987)6月3日

④発明者 江渡義行 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内

④発明者 関場徹 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内

④発明者 内川文博 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内

④出願人 日産自動車株式会社 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地

④代理人 弁理士 杉村暁秀 外1名

明細書

1.発明の名称 排ガス浄化用触媒

2.特許請求の範囲

1. モノリス担体基材表面に、次の一般式



(式中のAは希土類金属、A'はCe, Pr, Sm, Eu, Sc, Bi, Pb, Ca, SrおよびBaから成る群から選ばれた1種の金属、BはFe, Zn, Sn, Mg, Co, Ni, Ti, Nb, V, CuおよびMnから成る群から選ばれた少くとも1種の金属、B'はPt, Rh, Pd, RuおよびIrから成る群から選ばれた少くとも1種の金属を示す)で表わされるペロブスカイト型複合酸化物および次の一般式



(式中のCは希土類金属、C'はSrまたはBa, DはTiまたはVを示す)で表わされるペロブスカイト型複合酸化物からなる群より選ばれた少なくとも1種のペロブスカイト型複合酸化物の粉末と、活性アルミナ及び希土類金属酸化物粉末とより成るコート層を担持すると共に、触媒活性成分である

白金、ロジウムおよびパラジウムから成る少くとも1種の金属またはその酸化物を担持したこと特徴とする排ガス浄化用触媒。

3.発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は自動車等の内燃機関から排出される排ガス中の有害成分である、炭化水素(HC)、一酸化炭素(CO)、窒素酸化物(NO_x)を効率よく浄化する排ガス浄化用触媒に関する。

(従来の技術)

従来の排ガス浄化用触媒としては、セリウムを活性アルミナに適当量添加させると、耐熱性が著しく向上するところから、例えば特開昭52-116779号公報、特開昭54-159391号公報に開示されている様に、あらかじめセリウムを含有させた活性アルミナ粉末をモノリス担体基材の表面に付着させた後に、白金、ロジウム、パラジウム等の単独、又は組合せてなる触媒活性金属を担持させた触媒が提案されている。

しかしながら、このような従来の排ガス浄化用触媒にあっては、耐熱性を付与するために添加するセリヤが、自動車排ガスのごとき高温ガスの下では、セリヤ自身が、熱によって結晶成長を起こし、安定な結晶構造をとり、O₂ストレージ能を低下させ又、同時にアルミナの結晶成長をもおこす。このため活性アルミナに担持された白金、ロジウム、パラジウム等の触媒成分がシンタリングを起こすと同時にセリヤとの相互作用も失う結果、特に、リッチ域（燃料過剰域）での活性を低下させるため、多量の貴金属を必要とするという問題点があった。

（問題点を解決するための手段）

この発明は、このような従来の問題点に着目し、種々研究の結果、触媒金属担持層に希土類金属酸化物およびペロブスカイト型複合酸化物を含有させると、希土類金属酸化物により貴金属酸化物から金属への解離が防止され、シンタリング進行が抑制され耐久性を向上させることができ、ペロブ

活性と還元活性を持たせ、触媒金属の使用量を低減させることを知見したことを基づくものである。従ってこの発明の排ガス浄化用触媒はモノリス担体基材表面に、次の一般式



（式中のAは希土類金属、A'はCe, Pr, Sm, Eu, Sc, Bi, Pb, Ca, SrおよびBaから成る群から選ばれた1種の金属、BはFe, Zn, Sn, Mg, Co, Ni, Ti, Nb, V, CuおよびMnから成る群から選ばれた少くとも1種の金属、B'はPt, Rh, Pd, RuおよびIrから成る群から選ばれた少くとも1種の金属を示す）で表わされるペロブスカイト型複合酸化物および次の一般式



（式中のCは希土類金属、C'はSrまたはBa, DはTiまたはVを示す）で表わされるペロブスカイト型複合酸化物からなる群より選ばれた少なくとも1種のペロブスカイト型複合酸化物の粉末と、活性アルミナ及び希土類金属酸化物粉末とより成

るコート層を担持すると共に、触媒活性成分である白金、ロジウムおよびパラジウムから成る少くとも1種の金属またはその酸化物を担持したことを特徴とするものである。

以下、この発明を詳細に説明する。

本発明の排ガス浄化用触媒は、モノリス担体基材の表面に、ペロブスカイト型複合酸化物と、酸素(O₂)ストレージ能を持つ希土類金属酸化物と、活性アルミナとよりなるコート層を担持した触媒担体に、触媒成分としてPt, RhおよびPdから成る群から選ばれた少くとも1種の貴金属を担持せしめたものである。

本発明で用いるペロブスカイト型複合酸化物は、一般式A_{1-x}A'_{x-y}B_{y-z}B'_{z-y}O₃で表わされるもの（式中のAは希土類金属、A'はCe, Pr, Sm, Eu, Sc, Bi, Pb, Ca, SrおよびBaから成る群から選ばれた1種の金属、BはFe, Zn, Sn, Mg, Co, Ni, Ti, Nb, V, CuおよびMnから成る群から選ばれた少くとも1種の金属、B'はPt, Rh, Pd, RuおよびIrから成る群から選ばれた少くとも1種の金属

を示す。またxは0.9～0.1、yは0.9～0を示す）および/または一般式C_{1-x}C'_{x-y}Fe_{y-z}D_{z-y}O₃で表わされるもの（式中のCは希土類金属、C'はSrまたはBa, DはTiまたはVを示す）である。

ペロブスカイト型複合酸化物は、上記酸化物の各金属の炭酸塩、磷酸塩、又は硝酸塩を所定の化学量論比で混合し、焼成することによって得られる。

O₂ストレージ能を持つ希土類金属酸化物としては、代表的な物としては酸化セリウムが知られているが、この他に、酸化プラセオジム、酸化テルビウムなどをあげることが出来る。

次に、上記触媒の製造方法を説明する。

先ず、活性アルミナ担体に、希土類金属の硝酸塩水溶液を浸漬法等で所定量を担持し、乾燥後、空気中600～650℃で1.5～2時間焼成して希土類金属酸化物を包含する活性アルミナ担体を得る。次に希土類金属酸化物粉末と上記活性アルミナ担体、ペロブスカイト型複合酸化物粉末とを、硝酸酸性ペーマイトゾルと共に混合粉碎して得られる

スフリーを、ヨーンエフク「ヨウノソヘイ」に付せりに塗布する。乾燥終了後、空気気流中650～850℃で焼成して触媒担体を得る。

得られた触媒担体に、白金、ロジウムおよびパラジウムのうちのいずれか1種以上の塩水溶液を用い、浸漬法等で、白金、ロジウム、パラジウムのうちのいずれか1種以上の貴金属を担持させ、乾燥後、燃焼ガス気流中で、500～700℃で0.5～2時間焼成する。

尚、焼成は昇温、徐冷バターンを用いることが望ましい。

(作用)

次に作用を説明する。

排ガス中に含まれる有害成分の主たる物は、炭化水素 (HC)、一酸化炭素 (CO)、窒素酸化物 (NO_x) の三成分であり、この三成分を一度に浄化処理するために、Pt、PdおよびRhの白金族金属が用いられている。

これら白金族金属の内、Pt、Rhは高価であるため、安価なPd及びRuの利用が考えられている。し

耐久性が劣る等の問題点がある。また、Ruは酸化雰囲気下で酸化物化し揮散すると言う問題点があるため、現在までの所、高価なPt、Rhか又はPt、Rhと一部Pdを組み合わせて用いるにとどまっている。従って、本発明はペロブスカイト型複合酸化物を利用することにより、安価なPd、Ru等を用いた、高活性、高耐久性を有する排ガス浄化用触媒を提供することを可能とした。

元来ペロブスカイト型複合酸化物は ABO_3 の基本組成を持ち、結晶学的に、きわめて安定な構造であるが、構造変化を伴うことなく、A、B両サイト・イオンの一部あるいは全部を、他のイオンと置換でき、それによって、特にBサイト・イオンの異常原子価や、混合原子価を安定させ、全く別の性質を持つ金属酸化物としたり、又酸素欠陥を導入することで、高度のO₂ストレージ能を持たせることが出来る。

本発明の触媒に用いるペロブスカイト型複合酸化物は、上記特性を利用するもので、 $A_{1-x}A_xB_{1-y}y$

B' 、O₃で表わされ、特にBサイト・イオンの原子価制御を目的として、Aサイト・イオンに希土類金属、特にLaまたはNdを用い、その一部をA'サイト・イオンCe、Pr、Sm、Eu、Sc、Bi、Pb、Ca、SrまたはBaで置き換えている。一般にAサイト・イオンを希土類金属と異原子価を持つ金属との組合せをおこなうと、酸化活性が増大し、白金族系触媒に匹敵すると謂われている。この理由は、異原子価の金属を置換することで、Bサイト・イオンの酸化状態や、酸素の格子欠陥量を制御できることは前述の通りであり、この結果、酸化活性に重要な吸着酸素を増加させることによる。吸着酸素は、a) アルファー酸素：800℃以下の幅広い温度範囲で脱離し、Aサイト・イオンの部分置換によって生じる酸素空孔に吸着している。b) ベータ酸素：820℃付近で、鋭いピーク状に脱離し、Bサイト金属の低原子価への還元に対応する。という2種が知られている。

以上の酸化活性を持つペロブスカイト複合酸化物であるが、Bサイトに用いる遷移金属によって

還元特性を持たせることが出来る。

しかるに、その特性は、Bサイトに用いる金属本来の特性を増加させるだけで、本質的な異常原子の特性を持たない。したがって当該酸化物上に貴金属触媒を担持するのみでは、必ずしも発明者の要求する触媒特性は得られない。

このため、B'サイト金属としてPt、Rh、Pd、RuおよびIrから成る群から選ばれた少くとも1種の金属を用いる場合には特に強力な還元活性が付与される事で遷移金属のみでは得られない高活性な触媒が得られる。XPS (X-Ray Photoemission Spectroscopy) による測定でB'サイトにRuを用いる場合には非常に触媒活性の高いとされるRu⁴⁺が発現していることが確認されている。

以上の様にして得られるペロブスカイト型複合酸化物と、それ自身がO₂ストレージ性を持つ希土類酸化物とを、高度に分散させる目的で、高比表面積を有する活性アルミナと共にモノリス担体表面にコーティングし、触媒担体となし、その上に貴金属を担持することで、高活性、高耐久性を有

ナウカハヘケルル所成体が付ける。

触媒担体に担持させる貴金属は、Pd単独でも良いが、Pd、PtおよびRhから成る群から選ばれた少くとも1種の貴金属が使用される。この内特に好みの組合せとしては、例えばPd/Rh、Pd/Pt/Rhの系がある。

触媒成分は通常の範囲で用いられる。

(実施例)

以下、本発明を実施例、比較例および試験例により説明する。

実施例1

チーアルミナを主たる成分とする活性アルミナ粉末1000 gに対し、硝酸セリウム227.16 gをイオン交換水1000 gに溶解した溶液を加え、良く搅拌した後、オープン中150 °Cで約3時間乾燥した後、空気気流中600 °Cで2時間焼成してセリウム含有活性アルミナ粉末を得た。次いで硝酸ランタン33.37 g、硝酸ストロンチウム8.78 g、硝酸鉄30.10 g、塩化チタン9.87 gをイオン交換水1000 gに溶解した溶液を、上記活性アルミナ粉末1090

gに加え、よく搅拌し、オープン中、オーノノヤ100 °Cで約3時間乾燥した後、空気気流中600 °Cで2時間焼成して、ペロブスカイト型複合酸化物含有活性アルミナ粉末を得た。次に硝酸酸性ベーマイトゾル(ベーマイトアルミナ10重量%懸濁液に10重量%HNO₃を添加することによって得られるゾル)2478 g、上記活性アルミナ粉末1137 g、酸化セリウム粉末385 gをポールミルボットに投入し、8時間粉碎してスラリーを得た。得られたスラリーをモノリス担体基材(1.7 l、400セル)に塗布し、130 °Cで1時間乾燥した後、650 °Cで2時間、空気雰囲気中で焼成した。この時の塗布量は、220 g/個に設定した。さらにこの担体に1個当り、パラジウム0.85 gを、ジニトロジアンミンパラジウム硝酸水溶液を用い含浸担持し、マイクロ波乾燥装置を用い、急速乾燥したのち、500 °Cで1時間燃焼ガス雰囲気中で焼成して触媒1を得た。この触媒1は、パラジウム0.50 g/l、セリウム184.5 g/l、複合酸化物A (La_{0.9}Sr_{0.1}Fe_{0.9}Ti_{0.1}O₃) 16.47 g/lを含有していた。

実施例2

実施例1記載のセリウム含有活性アルミナ粉末1090 gに、硝酸ランタン16.32 g、硝酸バリウム9.09 g、硝酸鉄22.44 g、バナジン酸アンモニウム2.71 gをイオン交換水1000 gに溶解した溶液を加え、良く搅拌し、次いで、オープン中150 °Cで約3時間乾燥した後、空気気流中600 °Cで2時間焼成してペロブスカイト型複合酸化物含有活性アルミナを得た。次に硝酸酸性ベーマイトアルミナゾル2478 g、上記活性アルミナ粉末1137 g、酸化セリウム粉末385 gをポールミルボットに投入し、8時間粉碎して得たスラリーをコーディエライトを主成分とするモノリス担体基材(400セル、1.7 l)に塗布し、130 °Cで1時間乾燥したのち650 °Cで2時間、空気雰囲気中で焼成した。この時の塗布量は220 g/個に設定した。さらにこの担体に1個当り、パラジウム0.654 g、ロジウム0.022 g、ジニトロジアンミンパラジウム、硝酸ロジウムの混合水溶液を用い、含浸担持し、マイクロ波乾燥装置を用い、急速乾燥したのち、500 °Cで1

時間燃焼ガス雰囲気中で焼成して触媒2を得た。この触媒2は、パラジウム0.385 g/l、ロジウム0.0129 g/l、セリウム184.5 g/l、複合酸化物B (La_{0.9}Ba_{0.1}Fe_{0.9}V_{0.1}O₃) 16.47 g/lを含有していた。

比較例1

シリカ2563 g、セリウムを金属換算3重量%を含む活性アルミナ粒状担体1437 gをポールミルに混ぜ込み、6時間粉碎した後、コーディエライト質一体型担体(400セル、1.7 l)にコーティングし、650 °Cで2時間焼成した。この時のコーティング量は340 g/個に設定した。さらにこの担体を塩化白金酸、塩化パラジウムおよび塩化ロジウムの混合水溶液に浸漬し、H₂/N₂気流中で還元した。白金、パラジウムおよびロジウムは、担体1個当り、それぞれ、0.96 g、0.96 g、0.19 gに設定した。次に、燃焼ガス気流中600 °Cで2時間焼成して触媒Aを得た。この触媒Aは、白金0.562 g/l、パラジウム0.562 g/l、ロジウム0.113 g/l、セリウム6.6 g/lを含有していた。

アルミニナゾル2563 g、活性アルミニナ粒状担体1437 gをポールミルで6時間粉碎した後、コーディエライト質一体型担体(400セル、1.7 l)にコーティングし、650 °Cで2時間焼成した。この時のコーティング量は、340 g／個に設定した。次いで硝酸セリウム Ce(NO₃)₃の水溶液で、セリウム金属換算28 g／個付着させ、120 °Cで3時間乾燥後、空気気流中600 °Cで2時間焼成した。さらに塩化白金酸、塩化パラジウムおよび塩化ロジウムの混合水溶液に浸漬し、担体1個当たり、白金0.96 g、パラジウム0.96 g、ロジウム0.19 gを担持した後、燃焼ガス気流中600 °Cで2時間焼成して触媒Bを得た。この触媒Bは白金0.562 g／l、パラジウム0.562 g／l、ロジウム0.113 g／l、セリウム16.47 g／lを含有していた。

試験例 1

実施例1～2より得た触媒A～B、比較例1～2で得た触媒A～Bにつき下記条件で耐久試験を行なった後、性能評価試験を行ない、その結果を

表1に示す。

耐久試験条件

| | |
|------------|--|
| 触媒 | 一体型貴金属触媒 |
| 触媒出口ガス温度 | 750 °C |
| 空間速度 | 約7万 hr ⁻¹ |
| 耐久時間 | 100時間 |
| エンジン | 排気量 2200 cc |
| 燃 料 | 無煙ガソリン |
| 耐久中入口ガス雰囲気 | CO 0.4～0.6 % O ₂ 0.5±0.1 % NO 1000 ppm HC 2500 ppm CO ₂ 14.9±0.1 % |

性能評価車輌

車輌 セドリック(日産自動車製型、
乗用車、商品名)

排気量 2000 cc

表1
触媒性能評価結果

| 触媒No | 触媒1 l当たりの担持量 (g/l) | | | | | | 参考 標準化率 $\sqrt{7.0 \times 7.0}$ | |
|------|--------------------|-------|--------|-------|-------|-------|---------------------------------------|--|
| | 複合酸化物 | | | Pt | | | | |
| | Ce | Pd | Rh | A | B | | | |
| 触媒1 | 184.5 | 0.50 | 0 | 0 | 16.47 | 0 | 91.2 | |
| 触媒2 | 184.5 | 0.385 | 0.0129 | 0 | 0 | 16.47 | 96.3 | |
| 触媒A | 6.6 | 0.562 | 0.113 | 0.562 | 0 | 0 | 68.5 | |
| 触媒B | 16.47 | 0.362 | 0.113 | 0.562 | 0 | 0 | 69.2 | |
| | | | | | | | 2 | |

実施例 3

ガンマ、又はデルターアルミニナを主成分とする活性アルミニナ担体に、硝酸セリウム水溶液を、浸漬法を用い、セリウム金属として3.0 重量% 担持した。担持後、150 °Cで1時間乾燥してセリウム担持活性アルミニナ担体を得た。

次に、硝酸ランタン、硝酸ストロンチウム、硝酸コバルト、硝酸パラジウムをそれぞれ化学量論比、用いて、La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.8}Pd_{0.2}O₃なる複合酸化物Cを得た。

上記酸化物を得る方法としては種々考えられるが、本実施例では、全ての硝酸塩溶液を混合した後、重炭酸アンモニウムを用い、炭酸塩として沈殿させた後、100 °Cで5時間乾燥し、その後、空気気流中850 °Cで5時間焼成して酸化物を得た。得られた酸化物のX線回折結果は、ペロブスカイト型構造であり、N₂吸着法によるB.E.T.比表面積は10 m²/gであった。

以上、得られたペロブスカイト型複合酸化物320 g、酸化セリウム粉末491 g、セリウム担持活性

アルミナ626 gを硝酸酸性ペーマイトゾル(ペーマイトアルミナ10重量%けん温液に10重量%HNO₃を加えて得られるゾル)2563 gと共に、磁性ポールミルボットへ投入し、混合粉碎してスラリー液を得た。このスラリー液をコーディエライト質モノリス担体(400セル/in²、1.7 l容量)に、浸漬法等を用いコーティングを行い、130 ℃で1時間乾燥した後、650 ℃で2時間、空気気流中で焼成し、触媒担体を得た。

この時のコーティング量は、340 g/個に設定した。

得られた触媒担体に、硝酸パラジウム溶液、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液、硝酸ロジウム溶液を用い、担体1個当たり、パラジウムを0.704 g、白金を0.704 g、ロジウムを0.094 g浸漬法を用いて担持し、急速乾燥後、燃焼ガス雰囲気中、600 ℃で1時間焼成して触媒3を得た。

比較例3

比較のため、コーティング層中に加える複合酸化物をLa及びCoから作られるLaCoO₃を含む上記実

施例3で得た触媒担体に、Pt、Pd、Rhを担持して触媒Cを得た。

又、コーティング層中に、酸化セリウムのみを含む、上記実施例3で得た触媒担体にPt、Pd、Rhを担持した触媒Dを得た。

実施例4

実施例3における複合酸化物がD(La_{0.8}Sr_{0.2}Hn_{0.7}Pt_{0.1}O₃)である以外は同様にして、触媒4を得た。

実施例5

実施例3における複合酸化物がE(La_{0.8}Ba_{0.2}Ti_{0.7}Pd_{0.1}O₃)である以外は同様にして、触媒5を得た。

比較例4

特開昭52-116779号公報に記載された方法に従って、シリカゲル2563 g、活性アルミナ粉末担体に硝酸セリウム水溶液を含浸乾燥した後、空気気流中で600 ℃、1.5時間焼成して、セリウムを金属換算で3重量%担持した担体1437 gをポールミルボットに投入し6時間混合粉碎した後、コーデ

ィエライト質担体基材(400セル/in²、1.7 l容量)にコーティングし、乾燥後650 ℃で2時間焼成した。この時のコート量は340 g/個に設定した。さらにこの担体を塩化白金酸と塩化ロジウムの混合水溶液に浸漬し、H₂/N₂気流中で還元した。この後600 ℃で2時間焼成して、触媒Fを得た。

比較例5

特開昭54-159391号公報に記載された方法に従って、アルミナゾル2563 g、活性アルミナ粉末担体1437 gをポールミルボットに投入し6時間混合粉碎した後、モノリス担体基材(400セル/in²、1.7 l容量)にコーティングし、乾燥した後、650 ℃で2時間焼成した。この時のコーティング量は340 g/個に設定した。

次いで、硝酸セリウム水溶液を用い、セリウムを金属換算で28 g付着させた。この後120 ℃で3時間乾燥し、空気気流中600 ℃で2時間焼成した。

さらにこの後、塩化白金酸と塩化ロジウムの混合水溶液中に浸漬し、担体1個当たりPtを1.91 g、

ロジウム0.191 gになるように担持した後、焼成して触媒Fを得た。

試験例2

実施例3、4、5及び比較例3、4、5で得た触媒につき、試験例1と同様の条件で実車耐久(エンジン耐久)を行い、10モードエミッションの浄化率、耐久後の温度特性を測定した。

結果は、表2に10モードエミッション浄化率、第1図に次の評価条件で測定したNO_x転化率を温度特性として示した。図中の曲線の記号は各触媒に対応する。

評価条件

空燃比(A/F) = 14.7 + 0.1

(1 Hz)

空間速度 = 約70000 hr⁻¹

触媒容量 = 1.7 l

入口ガス組成：前記試験例1の耐久試験の場合
と同じ

表 2

性能評価結果・10モードエミッション浄化率

| 触媒名 | ベロブスカイト型 複合酸化物 | 担持量 g /触媒・個 | | | | 浄化率 (%) $\sqrt{\eta_{co} \times \eta_{no}}$ |
|------|----------------------------------|------------------|----|------|------|--|
| | | GeO ₂ | Pt | Pd | Rh | |
| 触媒 3 | C | 68 | 85 | 0.70 | 0.70 | 0.09 |
| | C La ₂ O ₃ | 68 | 85 | 0.70 | 0.70 | 97.8 |
| | D | — | 0 | 85 | 0.70 | 0.09 |
| | E | 4 | D | 68 | 0.70 | 0.70 |
| | F | 5 | E | 68 | 0.70 | 0.70 |
| | G | E | — | 0 | 9.2 | 1.91 |
| | H | F | — | 0 | 28 | 1.91 |
| | | | | | — | 0.19 |
| | | | | | | 66.3 |

マイタル（ベーマイトアルミナ10重量%けん濃液に10重量%HNO₃を加えて得られるゾル）2563 gと共に、磁性ボールミルボットへ投入し、混合粉碎してスラリー液を得た。このスラリー液をコーディエライト質モノリス担体（400 セル/in²、1.7 L 容量）に浸漬法等を用いコーティングを行い、130 °Cで1時間乾燥した後、650 °Cで2時間、空気気流中で焼成し、触媒担体を得た。

この時のコーティング量は、340 g /個に設定した。

得られた触媒担体に、硝酸パラジウム溶液、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液、硝酸ロジウム溶液を用い、担体1個当たり、パラジウムを0.704 g、白金を0.704 g、ロジウムを0.094 g 浸漬法を用いて担持し、急速乾燥後、燃焼ガス雰囲気中、600 °Cで1時間焼成して触媒6を得た。

比較例6

比較のため、コーティング層中に加える複合酸化物をLa及びFeから作られるLaFeO₃を含む上記実施例6で得た触媒担体に、Pt、Pd、Rhを担持して

ガンマ、又はデルクーラルミナを主成分とする活性アルミナ担体に、硝酸セリウム水溶液を、浸漬法を用い、セリウム金属として3.0 重量%担持した。担持後、150 °Cで1時間乾燥してセリウム担持活性アルミナ担体を得た。

次に、硝酸ランタン、硝酸プラセオジム、硝酸第2鉄、硝酸パラジウムをそれぞれ化学量論比用いて、La_{0.9}Pr_{0.1}Fe_{0.4}Pd_{0.1}O₃なる複合酸化物Fを得た。同様に硝酸ランタン、硝酸プラセオジム、硝酸第二鉄、硝酸ルテニウムを化学量論比用いて、La_{0.9}Pr_{0.1}Fe_{0.4}Ru_{0.1}O₃なる複合酸化物Gを得た。

上記酸化物は実施例3に記載した方法で得た。得られた酸化物のX線回折結果は、ペロブスカイト型構造であり、N₂吸着法によるB.E.T.比表面積は10 m² / g であった。

以上、得られたペロブスカイト型複合酸化物A : 160 g、B : 160 g、酸化セリウム粉末491 g、セリウム担持活性アルミナ626 gを硝酸酸性ペー

触媒Gを得た。

又、コーティング層中に、酸化セリウムのみを含む、上記実施例6で得た触媒担体にPt、Pd、Rhを担持した触媒Hを得た。

実施例7

実施例6における酸化活性複合酸化物がH (La_{0.9}Pr_{0.1}Fe_{0.4}Pd_{0.1}O₃) である以外は同様にし、触媒Iを得た。

実施例8

実施例6における還元活性複合酸化物がI (La_{0.9}Pr_{0.1}Fe_{0.4}Ru_{0.1}O₃) である以外は同様にし、触媒Jを得た。

実施例9

実施例6における酸化活性複合酸化物がJ (La_{0.9}Pr_{0.1}Fe_{0.4}Ru_{0.1}O₃) である以外は同様にし、触媒Kを得た。

実施例10

実施例6における酸化活性複合酸化物がH、還元活性複合酸化物がIである以外は同様にして、触媒Lを得た。

実施例6～10及び比較例6で得た触媒につき、試験例1と同様の試験条件で実車耐久（エンジン耐久）を行い、10モードエミッションの浄化率、耐久後の温度特性を測定した。

結果は、表3に10モードエミッション浄化率、第2図に試験例2と同様の条件で測定したNO_x転化率を温度特性として示した。尚比較のため表3および第2図に比較例4および5の触媒EおよびFの結果を示す。

表3
性能評価結果・10モードエミッション浄化率

| 触媒名 | ベロブスカイト型複合酸化物 | 担持量 g/触媒・個 | | | | 淨化率 $\sqrt{\eta_{CO} \times \eta_{NO}}$ |
|------|--------------------|------------|-----|------|------|--|
| | | Pt | Pd | Rh | | |
| 触媒6 | A+B | 68 | 85 | 0.70 | 0.70 | 98.3 |
| ~ C | LaReO ₃ | 68 | 85 | 0.70 | 0.07 | 89.2 |
| ~ H | ~ | 0 | 85 | 0.70 | 0.70 | 86.7 |
| ~ 7 | C+B | 68 | 85 | 0.70 | 0.70 | 98.8 |
| ~ 8 | A+D | 68 | 85 | 0.70 | 0.70 | 98.1 |
| ~ 9 | E+B | 68 | 85 | 0.70 | 0.70 | 95.9 |
| ~ 10 | C+D | 68 | 85 | 0.70 | 0.70 | 98.2 |
| ~ E | ~ | 0 | 9.2 | 1.91 | ~ | 60.2 |
| ~ F | ~ | 0 | 28 | 1.91 | ~ | 66.3 |

実施例11

ガンマ、又はデルターアルミナを主成分とする活性アルミナ担体に、硝酸セリウム水溶液を、浸せき法を用い、セリウム金属として3.0重量%担持した。担持後、150 °Cで1時間乾燥してセリウム担持活性アルミナ担体を得た。

次に、硝酸セリウム、硝酸バリウム、硝酸マンガン、硝酸バラジウムをそれぞれ化学量論比用いて、Ce_{0.8} Ba_{0.2} Mn_{0.8}、Pd_{0.8} O₂なる複合酸化物Kを得た。同様に硝酸ランタン、硝酸バリウム、硝酸銅、硝酸ルテニウムを化学量論比用いて、Ce_{0.8} Ba_{0.2} Cu_{0.8} Ru_{0.8}なる複合酸化物Jを得た。

上記酸化物を得る方法としては種々考えられるが、本実施例では、全ての硝酸塩溶液を混合後、重炭酸アンモニウムを用い、炭酸塩として沈殿後、100 °Cで5時間乾燥し、その後、空気気流中850 °Cで5時間焼成して得た。得られた酸化物のX線回折結果は、ベロブスカイト型構造であり、N₂吸着法によるB.E.T.比表面積は10m²/gであった。

以上得られたベロブスカイト型複合酸化物K: 160 g, B: 160 g, 酸化セリウム粉末491 g, セリウム担持活性アルミナ626 gを硝酸酸性ペーマイトゾル（ペーマイトアルミナ10重量%けん溼液に10重量%HNO₃を加えて得られるゾル）2563 gと共に、磁性ボールミルポットへ投入し、混合粉碎してスラリー液を得た。このスラリー液をコージェライト質モノリス担体（400セル/ln², 1.7L容量）に、浸せき法等を用いコーティングを行い、130 °Cで1時間乾燥後、650 °Cで2時間、空気気流中で焼成し、触媒担体を得た。この時のコーティング量は、340 g/個の設定した。得られた触媒担体に、硝酸バラジウム溶液、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液、硝酸ロジウム溶液を用い、担体1個当たり、バラジウムを0.704 g、白金を0.704 g、ロジウムを0.094 g浸せき法を用いて担持し、急速乾燥後、燃焼ガス雰囲気中600 °Cで1時間焼成して触媒11を得た。

比較例7

比較のため、コーティング層中に加える複合酸

実施例1で得た触媒担体に、Pt, Pd, Rhを担持して触媒12を得た。又、コーティング層中に、酸化セリウムのみを含む、上記実施例11で得た触媒担体にPt, Pd, Rhを担持した触媒13を得た。

実施例12

実施例11における酸化活性複合酸化物がM ($\text{Ce}_{0.9} \text{Ba}_{0.1} \text{Mn}_{0.9} \text{Pd}_{0.05} \text{O}_3$) である以外は同様にして、触媒14を得た。

実施例13

実施例11における還元活性複合酸化物がN ($\text{Ce}_{0.9} \text{Ba}_{0.1} \text{Cu}_{0.9} \text{Ru}_{0.05} \text{O}_3$) である以外は同様にして、触媒15を得た。

実施例14

実施例11における酸化活性複合酸化物がO ($\text{Ce}_{0.9} \text{Ba}_{0.1} \text{Mn}_{0.9} \text{Pd}_{0.05} \text{O}_3$) である以外は同様にして、触媒16を得た。

実施例15

実施例11における酸化活性複合酸化物M、還元活性複合酸化物がNである以外は同様にして、触

比較例8

特開昭52-116779号公報に記載された方法に従って、シリカゲル2563g、活性アルミナ粉末担体に硝酸セリウム水溶液を含浸乾燥した後、空気気流中で600°C、1.5時間焼成して、セリウムを金属換算で3重量%担持した担体1437gをポールミルボットに投入し6時間混合粉碎した後、コーティング層担体基材(400セル/in², 1.7L容量)にコーティングし、乾燥後650°Cで2時間焼成した。この時のコート量は340g/個に設定した。さらにこの担体を塩化白金酸と塩化ロジウムの混合水溶液に浸せきし、H₂/N₂気流中で還元した。この後600°Cで2時間焼成して、触媒18を得た。

比較例9

アルミナ粉末担体1437gをポールミルボットに投入、6時間混合粉碎した後、モノリス担体基材(400セル/in², 1.7L容量)にコーティング、乾燥後、650°Cで2時間焼成した。この時のコーティング量は340g/個に設定した。

次いで、硝酸セリウム水溶液を用い、セリウムを金属換算で28g付着させた。この後120°Cで3時間乾燥し、空気気流中600°Cで2時間焼成した。さらにこの後、塩化白金酸と塩化ロジウムの混合水溶液中に浸せきし、担体1個当たりPtを1.91g、ロジウム0.191gになるように担持した後、焼成して触媒19を得た。

試験例4

実施例11, 12, 13, 14, 15及び比較例7, 8, 9で得た触媒につき、下記条件で実車耐久(エンジン耐久)を行い、10モードエミッションの浄化率、耐久後の温度特性を測定した。結果は、表4に10モード浄化率を示した。

エンジン耐久条件

| | |
|--------|-----------|
| 触媒 | 一体型貴金属触媒 |
| 触媒出口温度 | 700°C |
| 空間速度 | 約65000h⁻¹ |
| 耐久温度 | 100時間 |
| エンジン | 排気量2000cc |
| 燃料 | 無鉛ガソリン |

| | | |
|-------------|-----------------|-----------|
| 耐久中入口エミッション | CO | 0.4~0.6% |
| | O | 0.5±0.1% |
| | NO | 1200ppm |
| | HC | 2300ppm |
| | CO ₂ | 14.9±0.1% |

性能評価車両

車両 スカイライン(日産自動車製・乗用車)

排気量 2000cc

性能評価結果・10モードエミッション浄化率

表 4

| 触媒名 | 触媒型 複合酸化物 | 担持量 g/触媒・個 | | | 淨化率 $\sqrt{\eta_{CO} \times \eta_{NO_x}}$ | | |
|------|--------------------|------------------|-----|------|--|------|------|
| | | CeO ₂ | Pt | Pd | | | |
| 触媒11 | K + L | 68 | 85 | 0.70 | 0.70 | 0.09 | 95.2 |
| " 12 | CeMnO ₃ | 68 | 85 | 0.70 | 0.07 | 0.09 | 91.9 |
| " 13 | - | 0 | 85 | 0.70 | 0.70 | 0.09 | 85.2 |
| " 14 | M + L | 68 | 85 | 0.70 | 0.70 | 0.09 | 96.3 |
| " 15 | K + N | 68 | 85 | 0.70 | 0.70 | 0.09 | 96.7 |
| " 16 | O + L | 68 | 85 | 0.70 | 0.70 | 0.09 | 97.1 |
| " 17 | M + N | 68 | 85 | 0.70 | 0.70 | 0.09 | 98.9 |
| " 18 | - | 0 | 9.2 | 1.91 | - | 0.19 | 72.0 |
| " 19 | - | 0 | 28 | 1.91 | - | 0.19 | 79.5 |

6の触媒G, H並びに比較例4および5の触媒E, Fの触媒入口ガス温度とNO_x転化率の関係を示す線図である。

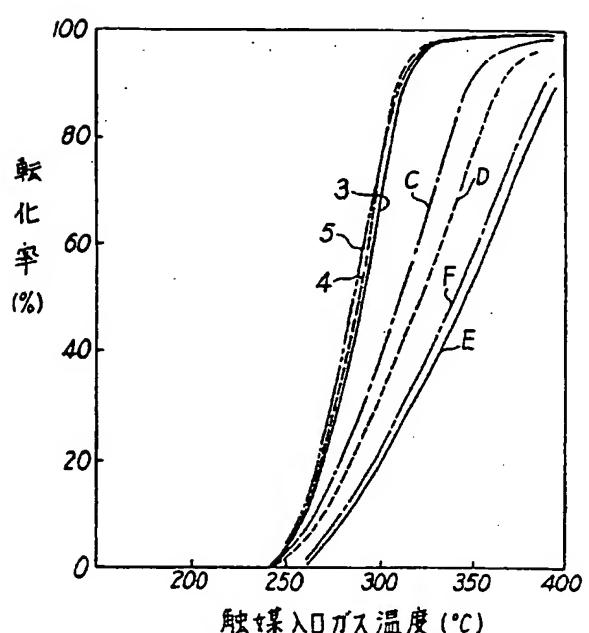
以上説明してきたように、この発明によれば、その構成をモノリス担体基材表面に、触媒活性成分たる貴金属を担持するコート層に耐熱性に優れ、且それ自身が触媒活性を持つ、ペロブスカイト型複合酸化物とO₂ストレージ性を持つ希土類金属酸化物と活性アルミナより成るコート層を担持すると共に、触媒活性成分であるPt, PdおよびRhから成る群から選ばれた少くとも1種の金属またはその酸化物を担持したことにより、ペロブスカイト型複合酸化物の持つ触媒活性と、希土類金属酸化物のO₂ストレージ性とにより、還元雰囲気下では耐久性の劣るPdを有効に使用することが可能になった。このため、触媒成分たる貴金属量を低減することができるという効果が得られた。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、実施例3～5の触媒3～5および、比較例3～5の触媒C～Fの触媒入口ガス温度とNO_x転化率の関係を示す線図。

第2図は、実施例6～10の触媒6～10、比較例

第1図



特許出願人 日産自動車株式会社

代理人弁理士 杉村 賢秀

同弁理士 杉村 興作

第 2 図

